

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂とを主体とする磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の抗磁力 H_c が $2100 \sim 3000 \text{ Oe}$ 、磁性層の SFD が 0.30 以下、磁性層の平均厚み d が $d \leq$ 記録波長 $\lambda / 4$ であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 磁性層の残留磁束密度 B_r が 5000 G 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 該支持体と磁性層の間に非磁性無機粉末と結合剤樹脂とからなる非磁性層を有し、磁性層と非磁性層が同時重層塗布により形成されることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 磁性層の平均厚み d は $0.12 \mu\text{m}$ 以下で、磁性層の厚みの標準偏差 σ が $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁気記録媒体、特にデジタル信号を高密度で記録再生する磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスク等として広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。

【0003】 この高密度化の要求に対して、強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体は金属薄膜に対して、強磁性粉末の充填度が低いために電磁変換特性が劣っていたが、ここ最近の強磁性粉末の進歩、極薄層塗布技術の進歩によってほぼ同等の特性に至っている。更に生産性、腐食性等の点で優れる。

【0004】 塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、 Co 変性強磁性酸化鉄、 CrO_2 、強磁性金属（合金を含む）等の強磁性粉末を結合剤中に分散した磁性層を支持体に塗設したものが広く用いられる。

【0005】 塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、表面の平滑化などがあり、種々の方法が提案されているが、高密度化に対しては十分なものではない。また、近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する記録時の自己減磁損失、再生時の厚み損失の問題が大きくなっており、極薄層の塗布型磁気記録媒体も提案されている。

【0006】 また、近年 $H_i - 8$ や民生用デジタル VCR（SD仕様）に使用される磁気テープカセット（以下、DVC という）では金属薄膜を蒸着したテープ、い

わゆる ME (metal evaporated) テープが実用化されており、強磁性金属粉末を使用した塗布型磁気記録テープいわゆる MP (metal particulate) テープと ME テープとの両者が使用されるシステムが実用化されてきている。

【0007】 ME テープと共存させるためには、MP テープも ME テープ同様、磁性層を薄層化して高出力化を図らねばならないとともに、記録電流と再生出力との関係を同じにする必要がある。従来より、MP テープは記録電流を大きくしていくと記録減磁により再生出力が低下するが、ME テープはその傾向が見られず、記録電流を大きくしていくと再生出力が飽和する傾向にあった。このため、実際に $H_i - 8$ デッキでは MP と ME の両テープに対して、それぞれ別の記録電流で記録するという方式を取っており、回路が複雑化する欠点があった。この難点を解消するためには MP テープと ME テープとが共用可能なシステムとし、同一の記録電流で記録する必要があるが、ME テープの最適記録電流で MP テープを記録再生すると出力が低くなってしまいうという問題があった。逆に、MP テープの最適記録電流で ME テープを記録再生すると ME テープがその実力を発揮できず、出力が低くなってしまいう。MP テープの最適記録電流を ME テープのそれと殆ど同じにすることが求められていた。

【0008】 また、民生用デジタル VCR では記録波長 $2.2 \mu\text{m}$ の信号が同期信号として採用され、データは記録波長 $0.488 \mu\text{m}$ の信号が採用された。また、軽量化のため消去ヘッドを省略したオーバーライト消去が採用された。オーバーライト消去を採用するためには、同期信号をデータ信号で消去していく必要があり、そのオーバーライト消去率は、 -20 dB 以下であることが望ましいと言われている。磁気記録媒体に必要な特性として、オーバーライト消去率を出来るだけ低くすることが望まれる。

【0009】 オーバーライト消去率を低くするには、磁性層の抗磁力 H_c を低くすればよいとされていた。しかしこの抗磁力 H_c を低くすることにより、オーバーライト性能を改良は出来るが、記録減磁により、高周波出力が低下してしまうので、限界がある。また磁性層厚みを薄くすることも示されているが、薄すぎると磁化量が足りなくなり、短波長、長波長を問わず、出力全体が小さくなるので限界がある。

【0010】 極薄層時における磁化量を確保する手段としては、高い飽和磁化 σ_s を有した強磁性粉末を使用したり、結合剤樹脂量や研磨剤等の非磁性粉末の含有量を減らす方法があるが、磁性液の分散性が低下して、磁性層の表面性が粗れることで出力が低下したり、磁性層強度が不足により、走行耐久性が著しく低下する問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】本発明は電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供することであり、特にデジタル記録に用いられるDVC用テープとして、MEテープとの互換性を採るために、入出力特性とオーバーライト特性とのバランスを達成し、かつ出力が高く、オーバーライト特性の優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂とを主体とする磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の抗磁力 H_c が2100～3000Oe、磁性層のSFDが0.30以下、磁性層の平均厚み d が $d \leq \text{記録波長} \lambda / 4$ であることを特徴とする磁気記録媒体により達成できる。

【0014】本発明の好ましい態様は以下の通りである。

(1) 磁性層の残留磁束密度 B_r が5000G以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 該支持体と磁性層の間に非磁性無機粉末と結合剤樹脂とからなる非磁性層を有し、磁性層と非磁性層が同時重層塗布により形成されることを特徴とする磁気記録媒体。

(3) 磁性層の平均厚み d は0.12 μm 以下で、磁性層の厚みの標準偏差 σ が0.05 μm 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0015】本発明は、磁性層の3種の特性、即ち、抗磁力 H_c 、SFD (switching-field distribution) 及び平均厚み d を特定化することにより、磁気記録媒体の1/2Tb出力、1/90Tb出力及びオーバーライト特性(O/W)の各電磁変換特性を満足するものとしたことを特徴とするものである。ただし、上記3種の特性を満足する磁性層を得るための手段は、特に特定の手段のみに制限されるべきものではない。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明における磁気記録媒体は、支持体上に上記特性の磁性層を少なくとも1層有するものであれば、その層構成は特に制限されるべきものでない。例えば、磁性層として強磁性金属粉末組成の異なる2層以上を積層して設けてもよい。この場合、本発明における d は、各々の層の総和が $(\lambda/4)$ 以下となる必要がある。 λ は任意の記録波長を指すから、 d の最小値は必然的に最短記録波長の $(1/4)$ 以下となる。本発明の磁気記録媒体はDVCに好適であり、その最短記録波長は0.488 μm であるから、 d は0.122 μm 以下となる。 d は、更に好ましくは0.02～0.1 μm 、特に好ましくは0.05～0.1 μm である。また、この場合、磁性層の厚みの標準偏差 σ は好ましくは0.05 μm 以下、更に好ましくは0.001～0.03 μm の範囲である。

【0017】また、層構成として好ましい態様は、上記(2)に記載のように磁性層と支持体の間に非磁性無機

粉末と結合剤樹脂を主体とする非磁性層を設けたものを挙げることができる。この場合、磁性層と非磁性層は同時重層塗布により形成されることが好ましい。重層の場合、磁性層を上層、非磁性層を下層ともいう。本発明においては、磁性層の残留磁束密度 B_r を5000G(ガウス)以上とすることが好ましく、 B_r は更に好ましくは5000～8000Gの範囲である。 B_r をこのように設定することにより1/90Tb出力低下を防止することができる。

【0018】このように B_r を設定する手段としては、磁性層に含有される強磁性金属粉末の充填度を上げることが例示されるが、例えば、以下のような手段が挙げられる。

a. 分散性の優れた結合剤樹脂を用いると共にその量の低減化を計る。

b. 強磁性金属粉末の表面を改質して、分散性を改善する。

【0019】c. 下層から磁性層への結合剤樹脂(特に、低分子成分)のマイグレーションを抑制する。

そして、磁性層に含有される強磁性金属粉末として、 H_c が2200～3000Oe、飽和磁化 σ_s が140～170emu/mg、結晶子サイズが100～170Å、SFDが1.0以下のものを採用すると上記本発明の磁性層の H_c 、SFD及び d の範囲をも好適に満足することができ、MEテープ並の電磁変換特性を有するMPテープを作成することができる。ここで、更に好ましくは、 H_c は2250～2800Oe、 σ_s は150～170emu/g、結晶子サイズは120～160Å、SFDは0.95以下、更に好ましくは0.85以下の範囲である。

【0020】本発明の磁気記録媒体は、 H_c を高く設定したために1/2Tb出力(高域出力)が確保され、かつ d が0.12 μm 以下と薄くなっても B_r を高めることができると共にSFDを低く確保することができるので1/90Tb出力(トラッキング信号出力)低下を抑制することができると共にO/Wを良好に確保することができる。

【0021】上記a、b及びcの具体的方法について説明する。aについて以下、説明する。磁性層に含まれる結合剤樹脂としてポリウレタン樹脂を全結合剤樹脂の好ましくは50～100重量%、更に好ましくは70～100重量%用い、かつ磁性層の強磁性金属粉末に対して全結合剤樹脂量を好ましくは5～18重量%、更に好ましくは5～12重量%とすることが挙げられる。

【0022】上記ポリウレタン樹脂としては、ジオールと有機ジイソシアネートを主要原料とした反応生成物であるポリウレタン樹脂からなり、ジオール成分としては、環状構造を有する短鎖ジオール単位とエーテル基を含む長鎖ジオール単位とを含むことが好ましい。そして、このポリウレタン樹脂は、環状構造を有する短鎖ジ

磁気記録媒体

特開平 1 1 - 1 8 5 2 4 0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185240

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.^a

G 1 1 B 5/70

識別記号

F I

G 1 1 B 5/70

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-1760

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-280629

(32) 優先日 平 9 (1997) 10月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 直江 康司

神奈川県小田原市扇町 2丁目12番 1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 江尻 清美

神奈川県小田原市扇町 2丁目12番 1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 阿部 直人

神奈川県小田原市扇町 2丁目12番 1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 電磁変換特性が良好な磁気記録媒体、特にデジタル記録に用いられるDVC用テープとして、MEテープとの互換性を採るために、入出力特性とオーバーライト特性とのバランスを達成し、かつ出力が高く、オーバーライト特性の優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂とを主体とする磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の抗磁力Hcが2100～3000Oe、磁性層のSFDが0.30以下、磁性層の平均厚みdがd≤記録波長λ/4であることを特徴とする磁気記録媒体。

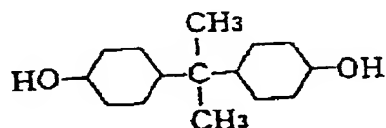
オール単位をポリウレタン樹脂中に 17~40 重量% 含み、かつポリウレタン樹脂全体に対して、エーテル基を 1.0~5.0 mmol/g を含む長鎖ジオール単位をポリウレタン樹脂中に 10~50 重量% 含む結合剤であることが好ましい。

【0023】環状構造を有する短鎖ジオールとは、飽和又は不飽和の環状構造を有し、かつ分子量が 500 未満のジオールを意味する。例えば、ビスフェノール A、下記の式 1 で示される水素化ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール P およびこれらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等の芳香族、脂環族を有するジオールが好ましい。

【0024】

【化 1】

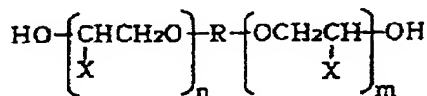
式 1



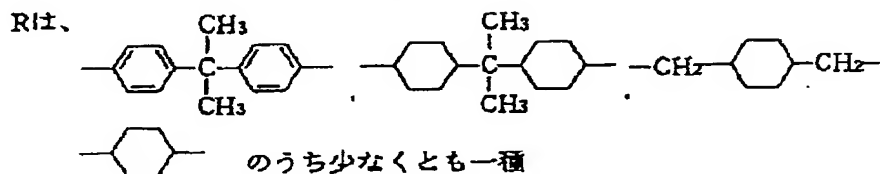
【0025】さらに好ましくは、式 1 で示す水素化ビスフェノール A およびそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。

【0026】また、環状構造を有する短鎖ジオールは、通常、分子量が 50 以上 500 未満のものから選ばれる。また、前記環状構造を有する短鎖ジオールと共に、

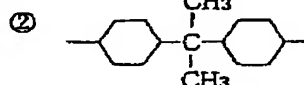
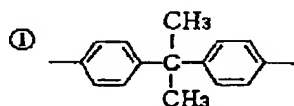
式 2



R は、



【0030】また、n および m の値は、3~24 が望ましい。また、長鎖ジオールにおいて、R は、以下の■、■が好ましく、



【0032】■のものがより好ましい。また、式 2 の長鎖ジオールにおいて、X は、水素原子、またはメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。なお、n 又は m でくくられるカッコ内の X はすべて同じである必要はなく、水素原子とメチル基が混ざっていてもよい。本発明の特に好ましい態様で使用されるポリウレタン樹脂は、環状構造を有するので、塗膜強度が高く、耐久性に優

通常、分子量 500 未満の他のジオールを併用することができる。具体的には、エチレングリコール、1,3-プロピレンジオール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、N-ジエタノールアミンのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物等の直鎖又は分枝のジオールを挙げることができる。

【0027】これらを用いることによって、環状構造により高強度、高 Tg であって、高耐久性の塗布膜が得られる。さらに分岐 C_H₃ の導入により溶剤への溶解性に優れるため高分散性が得られる。ポリウレタン樹脂中の短鎖ジオール単位の含有量は、17~40 重量% が好ましく、さらに好ましくは 20~30 重量% である。

【0028】また、長鎖ジオールとは、分子量が 500 以上のジオールを意味し、具体的には、ビスフェノール A、水素化ビスフェノール A、ビスフェノール S 又はビスフェノール P にエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はこれらの両者を付加させたもの、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが好ましく、とくに下記の式 2 で示される化合物が好ましい。

【0029】

【化 2】

【0031】

【化 3】

れ、プロピレンの分岐 C_H₃ を有するので、溶剤への溶解性に富み分散性に優れる。

【0033】長鎖ジオールの重量平均分子量 (Mw) は、通常、500~5000 であり、好ましくは 700~3000 の範囲から選ばれる。エーテル基を含む長鎖ジオール単位の含有量は、ポリウレタン樹脂中 10~50 重量% であることが好ましく、さらに好ましくは 30

～40重量%である。該長鎖ジオール単位のエーテル基の含有量は、ポリウレタン樹脂中に1.0～5.0mmol/gであることが好ましく、より好ましくは2.0～4.0mmol/gである。

【0034】ポリウレタン樹脂の数平均分子量(Mn)は、好ましくは、18000～56000、更に好ましくは23000～34000であり、重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、30000～100000、更に好ましくは40000～60000である。

【0035】ポリウレタン樹脂のガラス転移温度T_gは、通常、0～200℃であり、好ましくは、30～150℃、さらに好ましくは、30～130℃の範囲とされる。

【0036】上述したポリウレタン樹脂は、塩化ビニル系樹脂等の合成樹脂を併用しても良い。併用することができる塩化ビニル系樹脂としては、その重合度は200～600が好ましく、250～450が特に好ましい。塩化ビニル系樹脂はビニル系モノマー、例えば酢酸ビニル、ビニルアルコール、塩化ビニリデン、アクリロニトリルなどを共重合させたものでもよい。また、ニトロセルロース樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂等を併用しても良く、これらは、単独でも組み合わせでも使用することができる。

【0037】尚、上記ポリウレタン樹脂は、非磁性層にも配合することが好ましい。bについて以下、説明する。磁性層に強磁性金属粉末の表面を改質する芳香族有機酸化合物を含有させ、含有量を強磁性金属粉末1kgに対して好ましくは0.1～0.8mol、更に好ましくは0.2～0.5molとすることが挙げられる。

【0038】芳香族有機酸化合物は、少なくとも強磁性金属粉末を含む各種粉体に強く吸着するものであって、ポリウレタン樹脂との親和性が高いものが好ましい。従って、芳香族有機酸化合物としては、なるべく解離定数の大きな(強酸)が好ましく、pK_a値が3以下の有機酸もしくはその塩が適している。

【0039】芳香族有機酸化合物は、遊離酸のほか、その塩あるいはその誘導体、例えば、エステル等を含む概念である。また、上記した粉体への吸着とは、物理吸着の他、共有結合を含む化学吸着を包含する概念である。pK_a値が3以下の有機酸としては、 α -ナフチルリン酸、フェニルリン酸、ジフェニルリン酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタリン- α -スルホン酸、ナフタリン- β -スルホン酸などもしくはそれらの塩がある。

【0040】芳香族有機酸化合物の使用法としては、上記特性が発揮できる態様であれば、特に制限はないが、

好ましくは、塗料調製において強磁性金属粉末と結合剤を混練する時に同時に添加するか、あるいは強磁性金属粉末を結合剤との混練の前に予め強磁性金属粉末に芳香族有機酸化合物を表面処理することが挙げられる。このような芳香族有機化合物は下層にも含ませることが好ましく、非磁性無機粉末1kgに対して通常、0.1～0.5モル、好ましくは0.1～0.35モルの範囲で用いられる。

【0041】cについて以下、説明する。下層における結合剤樹脂量を低減させることにより、低分子成分の低減化を計ることができ、同時重層塗布時の下層から上層へのマイグレーションを低減することができる。このためには、下層の結合剤樹脂量(硬化剤も含む)を非磁性無機粉体総量100重量部に対して好ましくは14～25重量部、更に好ましくは14～20重量部とすることが挙げられる。

【0042】ここで、低分子成分としては、結合剤として使用されるポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂などの樹脂に含まれる低分子成分の他、結合剤を硬化する場合に使用されるポリイソシアネート化合物の未反応分が含まれる。また、非磁性無機粉体としては、非磁性無機粉末、カーボンブラック、研磨剤等を挙げることができる。

【0043】また、下層の結合剤樹脂として、低分子の塩化ビニル系樹脂、好ましくはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による平均分子量として0.5万～1.5万程度を用い、例えば、磁性層に上記短鎖ジオールと長鎖ジオールからなるポリウレタン樹脂のみを結合剤樹脂として使用するかあるいは該ポリウレタン樹脂を主体とした結合剤樹脂を使用し、かつ下層と上層を同時重層塗布で設けると磁性層の表面付近に塩化ビニル系樹脂を少量析出させることができる。これにより磁性層表層部のガラス転移点T_gを適度に下げ、カレンダー成形性を更に向上させることができるという効果がある。この場合、下層にも短鎖ジオールと長鎖ジオールからなるポリウレタン樹脂を併用することが好ましく、下層の全結合剤樹脂(硬化剤も含む)に対して通常、10～80重量%、好ましくは15～60重量%の範囲で用いられる。

【0044】但し、マイグレーションに関しては、GPCによる平均分子量の測定で5,000未満の分子量成分寄与が大きい場合、磁性層に塩化ビニル系樹脂を使用する場合には下層の塩化ビニル系樹脂の使用量を低減することにより当該マイグレーションを抑制することが、一段と効果的である。このような観点から、下層の全結合剤樹脂に対する上記ポリウレタン樹脂の含有量は20重量%から100重量%の範囲とするのが好ましく、20重量%から80重量%の範囲が更に好ましい。

【0045】また、下層の結合剤樹脂量を上記cのように低減することで、磁性層に対して下層の硬さを低くす

ることが可能である。従って、本発明は磁性層の平均厚み d を薄くすることで下層の硬さの影響を受けやすくなるため、ヘッド当たりを改善することができる。また、磁性層に上記短鎖ジオールと長鎖ジオールからなるポリウレタン樹脂を主体とした結合剤樹脂を用いると、磁性層の靱性が確保され、かつ非磁性層に塑性が付与される結合剤樹脂組成、例えば、上記ポリウレタン樹脂と、必要により、極性基（例えばスルホ基、そのカリウム塩の基等）を有する塩化ビニル系樹脂とを、ポリイソシアネート化合物で硬化したものをを用いることで、両層は塗膜として押し込まれやすくなり、ヘッド等の接触時の接触点が増加し、磁性層の応力集中が緩和され、スチルライフ等の走行耐久性を向上させることができる。

【0046】本発明において、磁性層の厚みの標準偏差 σ は $0.05 \mu\text{m}$ 以下が好ましいが、該 σ を達成できる手段は、上記手段に加え更に公知のものを適用することができる。例えば、磁性層は下層の上に同時重層塗布で設けることが好ましく、その場合、両塗料の粘弾性を近似のものにすること（例えば、特に下層塗布液の粉体の種類、サイズを選定してチキソトロピー性を調整すること）、下層と上層との界面に混合領域がないようにするため両層に含まれる粉体のサイズを制御すること（例えば、下層の非磁性無機粉末として、その平均粒子径が上層の針状強磁性金属粉末の結晶子サイズの $1/2 \sim 4$ 倍または、その針状強磁性金属粉末の長軸長の $1/3$ 以下のものを採用すること）、その他特許 2566096 号公報に記載の方法等が例示される。

【0047】磁性層の平均厚み d 及び磁性層の厚みの標準偏差 σ は、重層構成の場合、以下の方法により測定した値を指す。磁性層単層の場合もそれに準じて測定した値を指す。磁気記録媒体を長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約 $0.1 \mu\text{m}$ の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率 10000 倍 ~ 100000 倍、好ましくは 20000 倍 $\sim 50,000$ 倍で観察し、その写真撮影を行う。写真のプリントサイズは $A4 \sim A5$ である。その後、磁性層、下層の強磁性金属粉末や非磁性無機粉末の形状差に注目して界面を目視判断して黒く洩どり、かつ磁性層表面も同様に黒く洩どる。その後、Zeiss 社製画像処理装置 I BAS 2 にて洩どりの線の長さを測定する。試料写真の長さが 21cm の場合、測定を $85 \sim 300$ 回行う。その際の測定値の平均値を d とし、以下の式から標準偏差 σ を求める。

【0048】

$$\sigma = [\{ (d_1 - d)^2 + (d_2 - d)^2 + \dots + (d_n - d)^2 \} / (n-1)]^{1/2}$$

d_1, d_2, \dots, d_n は各測定値を示す。 n は $85 \sim 300$ である。尚、磁性層厚みの各測定値の最大値は、 d の $1.0 \sim 3$ 倍程度の範囲にあることが好ましい。また、同測定値の最小値は d の $0.4 \sim 1$ 倍程度の範囲にあることが好ましい。

【0049】以下、本発明の磁気記録媒体について更に

詳細に説明する。本発明に使用される強磁性金属粉末としては、特に限定されないが、Fe または Fe を主成分とする合金が好ましい。これらの強磁性金属粉末には所定の原子以外に Al、Mg、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B などの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Mg、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、B の少なくとも 1 つが Fe 以外に含まれるものが好ましい。

【0050】これらの強磁性金属粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭 44-14090 号、特公昭 45-18372 号、特公昭 47-22062 号、特公昭 47-22513 号、特公昭 46-28466 号、特公昭 46-38755 号、特公昭 47-4286 号、特公昭 47-12422 号、特公昭 47-17284 号、特公昭 47-18509 号、特公昭 47-18573 号、特公昭 39-10307 号、特公昭 48-39639 号、米国特許 3026215 号、同 3031341 号、同 3100194 号、同 3242005 号、同 3389014 号などに記載されている。

【0051】強磁性金属粉末には少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性金属粉末の公知の製造方法により得られたものをを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元して Fe あるいは Fe-C 粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができる。

【0052】本発明の磁性層に使用される強磁性金属粉末の BET 法による比表面積は、好ましくは $30 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ から選ばれる。これにより、良好な表面性と低いノイズの両立が可能となる。強磁性金属粉末の平均長軸長は、好ましくは $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.08 \sim 0.12 \mu\text{m}$ である。

【0053】該長軸長は、透過型電子顕微鏡写真を撮影し、その写真から強磁性粉末の短軸長と長軸長とを直接読みとる方法と画像解析装置カールツァイス社製 I BAS I で透過型電子顕微鏡写真トレースして読みとる方法を適宜併用して求められる。強磁性金属粉末の針状比

は4以上18以下が好ましく、更に好ましくは5以上12以下である。強磁性金属粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

【0054】強磁性金属粉末のpHは用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは7~10である。強磁性金属粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などを表面に存在させてもかまわない。その量は強磁性金属粉末に対し0.1~10重量%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m²以下になり好ましい。強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが200ppm以下であれば特に特性に影響を与える事は少ない。

【0055】また、本発明に用いられる強磁性金属粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また強磁性金属粉末の形状については、針状が好ましいが、粒状、米粒状、板状も許容し得る。

【0056】次に本発明の好ましい態様で使用する下層の詳細な内容について説明する。本発明の下層に用いられる非磁性無機粉末は、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物から選択することができる。無機質化合物としては例えばα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、θ-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、α酸化鉄である。

【0057】これら非磁性無機粉末の粒子サイズは3μm以下が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性無機粉末を組み合わせたり、単独の非磁性無機粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性無機粉末の粒子サイズは0.01μm~0.2μmである。特に非磁性無機粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径が0.08μm以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が0.3μm以下が好ましく、0.2μm以下が更に好ましい。尚、非磁性無機粉末の粒子サイズの測定は、前記強磁性金属粉末の場合と同様である。タップ密度は0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。非磁性無機粉末の含水率は0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ま

しくは0.3~1.5重量%である。非磁性無機粉末のpHは2~11であるが、pHは7~10の間が特に好ましい。非磁性無機粉末の比表面積は1~100m²/g、好ましくは5~70m²/g、更に好ましくは10~65m²/gである。非磁性無機粉末の結晶子サイズは0.004μm~1μmが好ましく、0.04μm~0.1μmが更に好ましい。ジブチルフタレート(DBP)を用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~1.2、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

【0058】強熱減量は20重量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記非磁性無機粉末のモース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは0.8~1.5が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは0.9~1.2である。非磁性無機粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20μmol/m²、更に好ましくは2~15μmol/m²である。

非磁性無機粉末の25℃での水への湿潤熱は200erg/cm²~600erg/cm²の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100~400℃での表面の水分子の量は1~10個/100Åが適当である。水中での等電点のpHは3~9の間にあることが好ましい。

【0059】これらの非磁性無機粉末の表面には表面処理によりAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnOを存在させることが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であるが、更に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを表層に存在させた後でシリカを存在させる方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0060】本発明の下層に用いられる非磁性無機粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナナイト、住友化学製HI-T-100、ZA-G1、戸田工業社製DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPB-550BX、DPN-550RX、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、MJ-7、α-酸化鉄E270、E271、E300、チタン工業製STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500H、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM、TiO2P25、宇部興産製100A、500A、チタン工業製Y-LOP及びそれを焼成したものが挙げられる。

【0061】特に好ましい非磁性無機粉末は二酸化チタンとα-酸化鉄である。α-酸化鉄(ヘマタイト)は以

下のような諸条件の基で実施される。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末は、通常の■第一鉄水溶液に等量以上の水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80℃以下の温度で酸素を含有ガスを通気して酸化反応を行う事により針状ゲータイ

50 粒子を生成させる方法、■第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られる FeCO_3 を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行う事により紡錘状を呈したゲータイ

10 粒子を生成させる方法、■第一鉄水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化

15 反応を行う事により針状ゲータイ

20 核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイ核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し等量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイ核粒子を成長させる方法及び、■第一鉄水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して

25 酸化反応を行う事により針状ゲータイ核粒子を生成させ、次いで、酸性または中性領域で前記針状ゲータイ核粒子を成長させる方法等により得られた針状ゲータイ

30 粒子を前駆体粒子とする。

【0062】尚、ゲータイ

35 粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等の為に通常添加されている、Ni、Zn、P、Si等の異種元素が添加されていても支障はない。前駆体粒子である針状ゲータイ

40 粒子を200～500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子を得る。

【0063】尚、脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイ

45 粒子は表面にP、Si、B、Zr、Sb等を含有する化合物である焼結防止剤が付着していても支障はない。350～800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を溶融させて空孔をふさいで平滑な表面形態とさせる事が好ましいからである。

【0064】また、前記脱水または焼き鈍しをして得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は水溶液中に分散して懸濁液とし、例えば、Al化合物を添加しpH調整をして前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気、圧密処理等を施されてもよい。用いられるAl化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することが出来る。この場合のAl化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対してAl換算で通常、0.01～50重量%であ

50

る。また、Al化合物とともにSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sbから選ばれる化合物の1種または2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物とともに用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対して通常、0.01～50重量%の範囲である。

【0065】二酸化チタンの製法に関しては以下の通りである。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行なって、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80～1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類により分けられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は源鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、Tiは TiCl_4 にFeは FeCl_2 となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の TiCl_4 と分離される。得られた粗 TiCl_4 は精留により精製した後核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0066】表面処理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行なわれる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行われる。まず、所定量のAl、Si、Ti、Zr、Sb、Sn、Znなどの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく酸化チタン粉体に AlCl_3 、 SiCl_4 の蒸気を通じその後水蒸気を流入して表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法についてはG.D.Parfitt and K.S.W. Sing" Characterization of Powder Surfaces" Academic Press, 1976を参考にすることができる。

【0067】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果であるRsを下げること、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。

【0068】下層のマイクロビッカース硬度は通常、25～60Kg/mm²、好ましくは30～50Kg/mm²

50

m²であり、NEC製薄膜硬度計HMA-400を用いて、稜角80度、先端半径0.1μmのダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて、測定する。光透過率は一般に波長900nm程度の赤外線の吸収が3%以下、たとえばVHSでは0.8%以下であることが規格化されている。このためにはゴム用ファース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。

【0069】下層に用いられるカーボンブラックの比表面積は通常、100~500m²/g、好ましくは150~400m²/g、DBP吸油量は通常、20~400ml/100g、好ましくは30~200ml/100gである。カーボンブラックの粒子径は通常、5μm~80μm、好ましくは10~50μm、さらに好ましくは10~40μmである。通常、カーボンブラックのpHは、2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ml、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCANXC-72、三菱化学社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロニアンカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記非磁性無機粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。

【0070】下層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリル系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、マリン系樹脂粉末、フッ素系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0071】下塗層は一般の磁気記録媒体において設けられるが行われているが、これは支持体と磁性層又は下層との接着力を向上させるために設けられるものであって、溶剤可溶性のポリエステルが使用される。厚さも

0.5μm以下が一般的である。下層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0072】磁性層及び下層に使用し得る熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1,000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0073】また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層、または上層に使用することも可能である。

【0074】これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、の中から選ばれた少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン、ポリオレフィンポリウレタン、など公知のものが使用できる。特に、前記した環状構造を有する短鎖ジオールとエーテル基を含む長鎖ジオールからなるポリウレタンが好ましい。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-P=O(OM)₂、-O-P=O(OM)₂、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、-OH、-NR₂、-N⁺R₃(Rは炭化水素

基)、エポキシ基、-SH、-CN、スルホベタイン、ホスホベタイン、カルボキシベタインなどから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{ g/g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ g/g}$ である。

【0075】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製 VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製 1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製のMR-104、MR-105、MR110、MR100、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製パイロンUR8200、UR8300、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンプレンSP-150、TIM-3003、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。この中でMR-104、MR110、UR-8200、UR8300、UR-8700、およびジオールと有機ジイソシアネートを主原料とした反応生成物であり、環状構造とエーテル基を持つポリウレタンが好ましい。

【0076】本発明において、ポリウレタン樹脂を用いる場合は、破断伸びが100~2,000%、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/cm}^2$ が好ましい。

【0077】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等が好ましい。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タ

ケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層、上層とも用いることができる。これらポリイソシアネートは、上層の全結合剤樹脂に対し、通常、0~50重量%、好ましくは0~30重量%用いられ、下層の全結合剤樹脂に対し通常、0~40重量%、好ましくは0~25重量%用いられる。

【0078】本発明の磁気記録媒体を二層以上から構成した場合は、結合剤樹脂量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層と上層とで変えることはもちろん可能であり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。

【0079】本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックは非磁性層で例示したものを適用できる。カーボンブラックは磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は強磁性金属粉末に対する量の0.1~10重量%、好ましくは0.1~3重量%、更に好ましくは0.5~1.5重量%でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層、下層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0080】本発明に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもでき

る。タップ密度は0.3~2 g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30 m²/g、が好ましい。

【0081】本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-60、HIT-70、HIT-80、HIT-80G、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-140などがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は下層、上層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100 μm²以上が好ましい。

【0082】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0083】これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オ

クチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベグダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

【0084】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層、磁性層でその種類、量を必要に応じて使い分けることができる。例えば、下層、磁性層で融点のことなる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0085】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性金属粉末と混合する場合、強磁性金属粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性塗布層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0086】本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミーンL-201、ナイミーン

L-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-221, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, プチルステアレート、プチラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205、FAL-123、新日本理化学社製、エヌジェルブLO、エヌジョルブIPM、サンソサイザーE4030、信越化学社製、TA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-22-980、KF-101、KF-102、KF-103、X-22-3710、X-22-3715、KF-910、KF-3935、ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アーモスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000、イオネットDO-200などが挙げられる。

【0087】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

本発明で用いる有機溶媒は磁性層と下層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。下層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上20以下の溶剤が50重量%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0088】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体が1~100 μ mであるが、特に、1~8 μ mの薄い支持体を用いる場合に有効である。磁性層と下層を合わせた厚みは支持体の厚みの1/100~2倍の範囲で用いられる。また、支持体と下層の間に密着性向上のための接着層を設けることが好ましい。

【0089】接着層の厚みは0.01~2 μ m、このましくは0.02~0.5 μ mである。また、支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 μ m、好ましくは0.3~1.0 μ mである。これらの接着層、バックコート層は公知のものが使用できる。本発明に用いられる支持体は、マイクロビッカース硬度が75Kg/mm²以上のものであり、二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾールなどの公知のフィルムが使用できる。特に、東レ社製「アラミド」又は旭化成製「アラミカ」として入手できる芳香族ポリアミドもしくはポリエチレンナフタレートをを用いた支持体が好ましい。

【0090】これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、支持体の磁性層を塗布する面の中心線平均表面粗さが10nm以下0.1nm以上、好ましくは6nm以下0.2nm以上、さらに好ましくは4nm以下0.5nm以上のものを使用することが好ましい。また、これらの支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 μ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはAl、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩で結晶性、非晶質を問わない他、アクリル系、メラミン系などの有機微粉末があげられる。また、走行耐久性との両立を図るためには、バック層を塗布する面の粗さは磁性層を塗布する面の粗さより粗い事が好ましい。バック層塗布面の中心線表面粗さは好ましくは1nm以上20nm以下、更に好ましくは2nm以上8nm以下である。磁性層塗布面とバック層塗布面との粗さを変える場合には、デュア

ル構成の支持体を用いても良いし、コーティング層を設ける事によって変えても構わない。

【0091】本発明に用いられる支持体のテープ走行方向のF-5値は好ましくは10~50Kg/mm²、テープ幅方向のF-5値は好ましくは10~30Kg/mm²であり、テープの長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100Kg/mm²、弾性率は100~2,000Kg/mm²、が好ましい。また、本発明での900nmでの光透過率は30%以下が好ましく、更に好ましくは3%以下である。

【0092】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性金属粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタン樹脂を混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより高いBrを得ることができるので好ましい。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性金属粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30重量%以上が好ましい）および強磁性金属粉末100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-166338号、特開昭64-79274号に記載されている。また、磁性層液、非磁性層液、あるいは研磨剤分散液等を調製する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズが好適である。

【0093】本発明において重層構成の磁気記録媒体を同時重層塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

1、磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層塗布層を塗布し、下層塗布層がウェット状態にのうちに特公平1-46186号や特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層磁性層を塗

布する。

【0094】2、特開昭63-88080号、特開平2-17971号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

3、特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する。

【0095】なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号に開示されている数値範囲を満足することが好ましい。

【0096】本発明の磁気記録媒体を得るためには強力な配向を行うことが好ましい。磁気テープの場合は長手方向に配向されるが、1,000G以上、好ましくは3,000G以上のソレノイドとコバルト磁石を同極対向で2,000G以上、好ましくは4,000G以上、さらに好ましくは6,000G以上の磁場を併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。また、フロッピーディスクの場合は、ランダム配向が施される。配向条件としては、磁気テープの場合と同じようにテープ長手方向に配向したのち、例えば周波数50Hzで磁場強度250ガウスまた周波数50Hzで磁場強度120ガウスの二つの磁場強度等の交流磁場発生装置の中を通過させて、ランダム配向される。

【0097】また、非磁性層、磁性層を同時重層塗布する以前にポリマーを主成分とする接着層を設けることやコロナ放電、紫外線(UV)照射、電子線照射することにより接着性を高める公知の手法を組み合わせることが好ましい。さらに、カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロール、または金属ロールを使用する。また、金属ロール同志、プラスチックロール同志または金属ロールとプラスチックロールの対ロールで処理することが出来る。処理温度は、好ましくは70~120℃、さらに好ましくは80~100℃以上である。線圧力は好ましくは200~500Kg/cm、さらに好ましくは300~400Kg/cm以上である。

【0098】本発明の磁気記録媒体の磁性層面およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は好ましくは0.1~0.5、さらに好ましくは0.2~0.3である。表面固有抵抗は好ましくは10⁴~10¹²オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100~2,000Kg/mm²、破断強度は好ましくは1~30Kg/cm²、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは1

00~1, 500Kg/mm²、残留伸びは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下で、0%が理想である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定)の損失弾性率の極大点)は30℃以上150℃以下が好ましく、下層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$ dyne/cm²の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。

【0099】損失正接が大きすぎると粘着故障がでやすい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下であり、上層に含まれる残留溶媒が下層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。磁性層が有する空隙率は下層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるデータ記録用磁気記録媒体では空隙率が大い方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0100】本発明の磁気記録媒体の磁性層の磁気特性、即ち、H_c及びSFD、更にB_m、B_rは、特に断らない限り、振動試料型磁束計(VSM)を用いて磁場10kOeで磁性層面内方向で測定した値を言う。磁気テープの場合、テープ走行方向において、H_cは前述した通りであり、角形比(SQ)は通常、0.85以上であり、好ましくは0.85~0.95である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比、即ち、テープ面に平行かつテープ走行方向に直交する方向とテープ面に垂

直な方向の二つの各角形比は、走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。長手方向のレマネンス抗磁力H_rも1800Oe以上3000Oe以下が好ましい。垂直方向のH_c及びH_rは1000Oe以上5000Oe以下であることが好ましい。

【0101】磁性層の原子間力顕微鏡(AFM)による評価で求めた2乗平均粗さRMSは2nm~15nmの範囲にあることが好ましい。

【0102】本発明の磁気記録媒体は下層と上層を有することが好ましいが、目的に応じ下層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。また、支持体のテンシライズ方法を変更して、ヘッド当たりを改良することが本発明においても有効であり、テープ長手方向に対し、直角な方向にテンシライズした支持体の方がヘッド当たりが良好になる場合が多い。

【0103】また、近年エクストルージョン塗布技術の発達で0.5μm以下の極薄層を単層で塗布することも可能になってきた。

【0104】

【実施例】以下の記載の「部」は「重量部」を示し、%は重量%を示す。

〔強磁性金属粉末〕磁気記録媒体の製造に使用した強磁性金属粉末の特性、組成を表1に示す。

【0105】

【表1】

表1 強磁性金属粉末

	A	B	C	D
H _c (Oe)	2390	2370	2370	2135
σ_s (emu/g)	153	146	155	145
SFD	0.94	0.95	0.97	1.05
結晶子サイズ(Å)	160	150	160	135
平均長軸長(μm)	0.100	0.095	0.100	0.085
S _{BET} (m ² /g)	46	54	48	49
組成 (原子%)				
Co/Fe	30	30	30	30
Al/Fe	11.1	11.1	11.1	6.8
Y/Fe	6.7	6.7	6.7	7.9
Mg/Fe	0.8	0.8	0.8	1.0
Ca/Fe	0.05	0.08	0.04	0.01
Na/Fe	0.00	0.07	0.13	0.03

S_{BET} はBET法による比表面積を示す。

〔ポリウレタン樹脂の調製〕

(ポリウレタン樹脂Aの合成) 還流式冷却器、攪拌機を具備し、予め窒素置換した容器に式1のジオールであるHBpA、式2のジオールであるBpA-PP0700、その他のジオールのPPG400およびDEISをモル比でHBpA:BpA-PP0700:PPG400:DEIS=24:14:10:2としてシクロヘキサノンとジメチルアセトアミドを50:50の重量比で含む混合溶媒に溶解し、窒素気流下で60℃で溶解した。触媒として、ジ-n-ジブチルスズジラウレートを使用した原料の総量に対して60ppm加えてもよい。

【0106】次に、MDI (4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート) をジオールの総和と等モル加え90℃にて6時間加熱反応し、エーテル基を4.0nmol/g含有し、かつ-SO₃Na基が8×10⁻⁵モル/g導入されたMw45000でMn25000のポリウレタン樹脂Aを得た。

(ポリウレタン樹脂Bの合成) その他のジオールとして

塗布液処方

〔上層液処方〕

強磁性金属粉末 (表2記載)

100部

特性、組成は表1記載

塩化ビニル樹脂

(表2記載) 部

(日本ゼオン(株)製:MR110)

ポリウレタン樹脂 (AまたはB)

(表2記載) 部

ポリイソシアネート

(表2記載) 部

PCL400を用いてモル比をHBpA:BpA-PP0700:PCL400:PPG400:DEIS=24:5:14:5:2とした以外は、ポリウレタン樹脂Aに準じてエーテル基を1.3nmol/g含有し、かつ-SO₃Na基が8×10⁻⁵モル/g導入されたポリウレタン樹脂Bを合成した。

30 【0107】尚、略号は、下記のものを示す。

HBpA: 水素化ビスフェノールA (新日本理化学製リカビノールHB)

BpA-PP0700: ビスフェノールAのポリプロピレンオキシド付加物 (分子量700)

35 PCL400: ポリカプロラクトンポリオール (分子量400)

PPG400: ポリプロピレングリコール (分子量400)

DEIS: ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホイソフタレートナトリウム塩

40 上記強磁性金属粉末及びポリウレタン樹脂AまたはBを使用して以下の上層液及び下層液を調製した。

【0108】

日本ポリウレタン工業(株)製 コロネートL

フェニルホスホン酸(PPA)

(表2記載) [mol/kg強

磁性金属粉末]

カーボンブラック(平均粒子径: 80 nm)	1部
アルミナ(平均粒子径: 0.2 μm)	5部
ステアリン酸	0.5部
ブチルステアレート	1.2部
メチルエチルケトン	120部
シクロヘキサノン	120部

[下層液処方]

非磁性無機粉末 α-Fe ₂ O ₃ ヘマタイト	85部
長軸長: 0.15 μm	
BET法による比表面積: 52 m ² /g	
pH: 9	
タップ密度: 0.8	

表面にAl₂O₃及びSiO₂を施した。

【0109】

カーボンブラック(平均粒子径: 20 nm)	15部
塩化ビニル樹脂	(表2記載)部
(日本ゼオン(株)製: MR104)	
ポリウレタン樹脂(AまたはB)	(表2記載)部
ポリイソシアネート	(表2記載)部

日本ポリウレタン工業(株)製 コロネートL

フェニルホスホン酸(PPA)

(表2記載) [mol/kg非

磁性無機粉末]

ステアリン酸	0.5部
ブチルステアレート	1.2部
メチルエチルケトン	120部
シクロヘキサノン	120部

[磁気記録媒体の製造]

実施例1~6、比較例1~9

上層液処方及び下層液処方の各成分を混練分散したあと、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、各塗布液を調製した。得られた下層塗布液を乾燥後の厚さが1.2 μmとなるように、厚さ5.2 μmで磁性層塗布面の中心線表面粗さが0.001 μmのポリエチレンナフタレート支持体の表面にリバースロールを用いて塗布し、更にその直後に上層塗布液をその上に乾燥後の厚さが表2記載のものとなるように同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに5000 Gの磁力をもつコバルト磁石と4000 Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールとエポキシ樹脂ロールから構成される7段のカレンダで温度100℃にて分速200 m/minで処理を行い、その後、厚み0.5 μmのバック層を塗布した。6.35 mmの幅にスリットし、DVCビデオ用テープを作成した。

【0110】以上のようにして得られた実施例および比較例の磁気記録媒体の特性を下記の測定方法によって測定し、その結果を表2に示す。

[測定方法]

・磁気特性(H_c、σ_s、SFD、B_m、B_r): 振動

試料型磁束計(東英工業社製)を用い、H_m10 KOeで測定した。

・磁性層の平均厚みd及びその標準偏差σ: 前記方法に従った。

・Ra: デジタルオプティカルプロファイメーター(WYKO製)を用いた光干渉法により、カットオフ0.25 mmの条件で中心線平均粗さをRaとした。

・1/2 Tb出力: 松下電器産業製カムコーダーDJ-1を改造して、Tb: BIT間隔として、1/2 Tbの周波数(21 MHz)の信号出力を測定した。記録電流はデッキ設定値(記録波長λ=0.488 μm)。0 dBはDVC用REF. テープ MTR1221である。

【0111】なお、-1 dB以上の値を適合基準とした。

【0112】・1/90 Tb出力: 松下電器産業製カムコーダーDJ-1を改造して、Tb: BIT間隔として1/90 Tbの周波数(465 kHz)の信号出力を測定した。記録電流はデッキ設定値(記録波長λ=21.96 μm)。0 dBはDVC用REF. テープ MTR1221であれう。通常-1.0 dB以上が実用的で、好ましくは-0.5 dB以上である。

【0113】なお、-1 dB以上の値を適合基準とした。

・1/75 Tb-O/W（オーバーライト）：なお、民生用デジタルVCR（SD仕様）の規格では、1/90 Tbオーバーライトの値が規定されているが、これを直接測定しようとするとはトラッキング方法を大幅に改造せざるを得ない。それ故、トラッキング動作に影響を及ぼさない周波数として、1/90 Tbオーバーライト特性に代わる測定方法として、1/75 Tbオーバーライト特性を評価した。なお、1/90 Tbオーバーライト性能と1/75 Tbオーバーライト性能とはほぼ一致することは確認済である。まず、周波数1/75 Tbの信

号を上記DJ-1改造機で記録する。その後、本1/75 Tb信号を再生し、その出力を測定する。その後、データ信号でオーバーライトした後、1/75 Tb信号の消え残りをスペクトラムアナライザで測定する。データ信号記録前後の1/75 Tb信号出力の差をO/W消去率とする。同様な測定をDVC ref TAPE MTR-1221 に関しても行い、その差を1/75 Tb-O/Wとする。

【0114】なお、+1 dB以下の値を適合基準とした。

10 【0115】

【表2】

表 2

材料名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
上層液処方															
強磁性金属粉末種類															
結合剤樹脂	A	B	C	C	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	D
ポリウレタン樹脂	0	0	0	0	0	2	12	6	0	0	0	0	0	0	0
コロネート L	A:10	A:10	A:10	A:10	A:10	A:8	A:5	A:2	A:20	A:4	A:12	B:10	A:10	A:10	A:8
総量	10	10	10	15	10	0	22	10	20	0	17	10	10	10	8
PPA	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.19	0.19	0.32	0.32	0.19	0.32	0	0.32	0.32
下層液処方															
結合剤樹脂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	14	10	14	10	10
ポリウレタン樹脂	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:4.5	A:6	A:4.5	A:6	A:4.5	A:4.5
コロネート L	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	6	4.5	6	4.5	4.5
総量	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	26	19	26	19	19
PPA	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
磁性層の平均厚み d (μm)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.15	0.09	0.15	0.10	0.10	0.25	0.10
磁性層の σ (μm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04
Hc (Oe)	2350	2370	2300	2350	2330	2280	2440	2410	2400	2300	2190	2360	2310	2390	2080
Bm (G)	6000	6300	7500	6750	6550	7800	4500	5200	5400	7400	5500	6000	7200	5800	6000
Br (G)	6000	5800	6900	5870	5860	6630	3820	3900	4850	5770	4680	4620	4806	5050	5340
SQ	0.88	0.88	0.88	0.87	0.87	0.85	0.85	0.75	0.90	0.78	0.85	0.77	0.68	0.87	0.89
SFD	0.18	0.18	0.20	0.2	0.22	0.24	0.33	0.4	0.16	0.35	0.32	0.38	0.52	0.20	0.24
Ra (nm)	2.2	2.0	2.2	2.2	2.0	1.8	1.8	2.2	3	3.2	2.6	3.0	4.2	2.4	2.1
1/2 Tb 出力 (dB)	+0.5	+0	+0.8	+0.2	+0.4	+1.0	-2	-1.5	-1.2	-2.5	-1	-3	-6	0	-2.2
1/90 Tb 出力 (dB)	0	-0.5	+0.6	0	0	+0.7	-1.8	-1.2	+1.4	+0.5	+1.7	0	+0.4	+4	-0.1
1/175 Tb-O/W (dB)	-0.2	0	0	-0.2	-0.4	-1	+1	+0.7	+6	+1.2	+5	+1.5	+4	+8	-1.5
テープ性能															

【0116】上記表2から、比較例1～2及び4～7は、SFDが0.30より大きく、比較例3、5及び8はdが $d \leq \lambda/4 = 0.122 \mu\text{m}$ を満足しない例であり、比較例9はHcが低い例である。例えば、比較例1～2は1/2 Tb出力及び1/90 Tb出力が低く、比較例3は1/75 Tb-O/Wが高いように、これら比較例は3つの評価項目のうち少なくとも一つが適合基準を満足していないが、SFD、d及びHcを全て満たす実施例は全ての評価項目を満足していることがわかる。

【0117】

【発明の効果】本発明は、支持体上に強磁性金属粉末と結合剤樹脂とを主体とする磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層の抗磁力Hcが2100～3000 Oe、磁性層のSFDが0.30以下、磁性層の平均厚みdが $d \leq \text{記録波長} \lambda/4$ であり、且つ好ましくは、磁性層の飽和磁化量Bmが6000 G以上で、磁性層と非磁性層が同時重層塗布により形成されるために、1/2 Tb出力、1/90 Tb出力及び O/Wを各々満足するDVC用磁気記録媒体を提供することができる。